

Application Number 01115613

Publication Number 1382631

Title Rare-earth Y-type zeolite

Abstract A rare-earth Y-zeolite used for preparing the cracking catalyst of petroleum hydrocarbon has 4-15 wt.% of rare-earth content, 2.45-2.458 nm of crystal cell constant, 1000-1056 deg.C of differential thermal collapse temp, and 8.3-8.8 of Si/Al ratio. Its advantages are high activity and selectivity to heavy oil and coke, good hydrogen transfer activity, and high output rate of light oil.

Application Number 01115612

Publication Number 1382525

Title Process for preparing rare-earth type high-silicon gamma-zeolite

Abstract A process for preparing rare-earth contained high-Si Y-zeolite includes drying the rare-earth contained Y-zeolite until its water content is 10 wt.%, introducing SiCl_4 gas carrier by dried air in the weight ratio of 0.1-0.9 (SiCl_4):1 (Y-zeolite), reaction at 150-600 deg.C for 10 min-6 hr, scavenging with dried air for 5 min-2 hr, and washing in decaionic water. Its advantages are simple process, saving energy and no pollution.

Application Number 00109377

Publication Number 1325940

Title P-contained cracking catalyst for hydrocarbons and its preparing process

Abstract A phosphorus-contained cracking catalyst for hydrocarbons is prepared from Y molecular sieve or Y molecular sieve and MFI molecular sieve and/or beta molecular sieve (10-60 wt.%), clay (0-75), dual-alumina adhesive (10-60), P and rare-earth through treating molecular sieve with P-contained solution, mixing molecular sieves and then with clay and said adhesive, calcining at 500 deg.C or spray drying, and treating with P-contained solution. It can reduce the olefin content in gasoline fraction to 20-26 wt.%.

Application Number 95101076

Publication Number 1127161

Title Preparation of rare earth-containing rich silicon ultra stabilization Y-type molecular sieve

Abstract The preparation method uses NaY as raw material, under the existence of solid ReCl_3 , the SiCl_4 is used to conduct gas phase reaction of dealumination and silicification to complete once through the NaY ultrastabilization and rare earth ion exchange. The cell constant a_0 of the molecular sieve made by said method is 2.430-2.460 nm, the rare earth content is 0.15-10.0 wt%, Na_2O content is less than 1.0 wt%. Said molecular sieve can be directly used in the preparation of cracking catalyst of petroleum hydrocarbon.

Application Number 91103670

Publication Number 1057977

Title Method for making angular core-head to hot-extrude bend

Abstract This angle mandrel features that a coarse blank is made up by overlapping two angular main core plates made in a special approach and multiple secondary core plates and then welding them together and the coarse blank is minually trimmed into a finished product. The bend extruded with this angle mandrel can meet the requirements of standard without shaping step.

Application Number 00132747

Publication Number 1354223

Title Catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing paraffinic hydrocarbon

Abstract The present invention relates to a catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing isoparaffin. It is formed from (wt%) 0-70 wt% of clay, 5-90 wt% of inorganic oxide and 1-50 wt% of zeolite by using weight of catalyst as reference. The above-mentioned zeolite is the mixture of the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% of the above-mentioned zeolite weight as reference and silicon-aluminium ratio is 5-15 and rare earth content (by RE₂O₃) is 8-20 wt%, and the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% and silicon-aluminium ratio is 16-50 and rare earth content (by RE₂O₃) is 2-7 wt%. The application of said catalyst can obviously raise isoparaffin content in the gasoline.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.

B01J 29/12

C10G 11/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115612.0

[43]公开日 2002 年 12 月 4 日

[11]公开号 CN 1382525A

[22]申请日 2001.4.28 [21]申请号 01115612.0

[71]申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院

[72]发明人 杜 军 李 峥 王 鹏 达志坚

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 0 页

[54]发明名称 一种稀土高硅 Y 型沸石的制备方法

[57]摘要

一种稀土高硅 Y 型沸石的制备方法,是将含稀土的 Y 型沸石进行干燥处理,使其水含量低于 10 重%后,按照四氯化硅:Y 沸石=0.1-0.9:1 的重量比,通入干燥空气携带的四氯化硅气体,在温度 150-600℃下,反应 10 分钟至 6 小时,反应后,用干燥空气吹扫 5 分钟至 2 小时,用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的 Na⁺、Cl⁻、Al³⁺等可溶性副产物。该方法较现有技术更简单、节省能源且无污染。

ISSN 1008-4274

1、一种稀土高硅Y型沸石的制备方法，其特征在于将含稀土的Y型沸石进行干燥处理，使其水含量低于10重%后，按照四氯化硅：Y沸石=0.1-0.9：1的重量比，通入干燥空气携带的四氯化硅气体，在温度150-600℃下，反应10分钟至6小时，反应后，用干燥空气吹扫5分钟至2小时，用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的 Na^+ 、 Cl^- 、 Al^{3+} 等可溶性副产物。

2、按照权利要求1所说的方法，其特征在于所说的含稀土的Y型沸石选自REY、REHY的工业产品或NaY沸石经稀土交换后经或不经干燥所得的产物。

3、按照权利要求2所说的方法，其特征在于所说的REY工业产品的稀土含量以 RE_2O_3 计为6-14重%， Na_2O 含量大于4重%。

4、按照权利要求2所说的方法，其特征在于所说的REHY工业产品的稀土含量以 RE_2O_3 计为10-20重%， Na_2O 含量大于2重%。

5、按照权利要求2所说的方法，其特征在于所说的NaY沸石经稀土交换的过程是：将硅铝比大于3.5的NaY沸石与氯化稀土水溶液按照 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1-0.25:5-10$ 的重量比，在 $\text{PH}>3.5$ ，温度80-90℃的条件下，进行稀土交换30-60分钟。

6、按照权利要求1所说的方法，其特征在于所说的含稀土Y型沸石进行干燥处理后的水含量低于5重%。

7、按照权利要求1所说的方法，其特征在于所说的反应温度为200-500℃。

一种稀土高硅 Y 型沸石的制备方法

本发明是关于一种 Y 型沸石的制备方法，更进一步说是关于一种稀土高硅 Y 型沸石的制备方法。

近年来，随着催化裂化原料油日益变重和保护环境意识的日益增强，人们要求催化裂化催化剂应具有更高的活性、更好的氢转移活性和更高的水热稳定性，以提高重油转化、抗重金属污染能力，又可多产低烯烃、低硫含量的高质量清洁汽油。Y 型沸石是裂化催化剂的活性组元，因此对于具有上述特点的 Y 型沸石的需求也日益扩大。

Y 型沸石的发展经历了以下几个阶段：

NaY 沸石对酸或催化反应是没有活性的，人们用 H^+ 交换替代 Na^+ 制成 HY 型沸石后，才具有很高的活性。交换可有两种方法：其一是用稀酸处理；其二是先用 NH_4^+ 交换，然后热分解去掉 NH_3 留下 H^+ 。HY 沸石具有很高的活性，但结构稳定性较差，在 $500^\circ C$ 以上的干燥空气中，其结晶度有所损失，甚至在室温放置于空气中，也能使其结构破坏。

从 60 年代开始，沸石催化剂已广泛用于炼油加工中，沸石的稳定性是催化剂制备过程中考虑的重要问题。工业裂化催化剂以稀土 Y 型沸石为主，通常都以 REY 和 REHY 为代表。REY 沸石稳定性好，是将 NaY 沸石在稀土的盐溶液中，在小于 $100^\circ C$ 温度下，搅动一定时间，然后过滤，再用新鲜溶液多次交换以达到所需的交换度，并在几次交换之中，进行焙烧而制得的，其稀土含量以 RE_2O_3 计为 10-19 重%。

REY 质子酸较少。人们为了在催化剂中引入更多的质子酸，以增加催化活性，在稀土离子交换时引入适量的 NH_4^+ 得到 REHY，即将稀土的盐溶液和 NH_4^+ 盐溶液按一定比例混合后在 $80^\circ C$ 左右与沸石进行交换或分别交换得到 REHY，其稀土含量以 RE_2O_3 计为 6-14 重%，REHY 不仅具有很高的活性，而且也解决了 HY 沸石热稳定性差的问题。

随着重油催化裂化加工的深入发展，作为催化裂化催化剂活性组元的 REHY 和 REY 沸石，虽然它们有氢转移活性高和裂化活性高的特点，但仍存在着其晶胞不易收缩，不能耐更高温度的水热稳定性问题，从而在催化裂化装置中，易

生焦和易失活。

在 USP3, 293, 192 中及 C.V.MC Darid 和 P.K.Maher 在“沸石稳定性和超稳沸石”(zeolite chemistry and catalysis, Acs Monograph 171, Washington D.C., 1976, 285-231) 中披露了水热法制备的超稳 Y 型沸石 (USY)。该沸石的制备过程是在水溶液状态下用 NH_4^+ 离子交换 NaY 沸石, 交换后的沸石再于 600-825℃ 和水蒸气下焙烧, 此过程可重复进行多次。在经多次交换、多次高温焙烧条件的处理后, 沸石晶胞收缩, 实现超稳化。用该方法制备的 USY 沸石具有良好的热和水热稳定性, 可改善裂化反应的选择性, 减少氢转移活性, 但也有沸石活性水平有限的不足。

采用稀土溶液再交换的方法是提高 USY 活性的一种途径, 但是, 由于在超稳化过程中发生的脱铝补硅反应, 虽然使沸石的晶胞可以得到有效的收缩, 但另一方面也存在着部分晶格塌陷堵塞孔道的问题, 表现为沸石的离子交换容量小, 所得 REUSY 沸石 RE_2O_3 的含量最高在 3 重% 左右, 其活性水平依然有限, 不能满足更多掺渣, 炼制更重原油的要求。

在 CN1127161A 中公开了一种含稀土富硅超稳 Y 型分子筛的制备方法。该方法是将 NaY 沸石与研细的固体 RECl_3 趁热混合后与干燥空气携带的 SiCl_4 进行反应, 一步实现 NaY 的超稳化和稀土离子交换, 但作为原料的固体 RECl_3 在反应前需经高温焙烧、烘干; 不仅耗费能源, 而且易造成污染。

本发明的目的是在现有技术的基础上, 提供一种更简单的、节省能源且无污染的稀土高硅 Y 型沸石的制备方法, 使制备的稀土高硅 Y 型沸石具有较高的稀土含量和较好的晶胞收缩。

本发明提供的方法是将含稀土的 Y 型沸石原料进行干燥处理, 使其水含量低于 10 重%, 然后按照 Y 沸石: 四氯化硅=1: 0.1-0.9 的重量比, 通入干燥空气携带的四氯化硅气体, 在温度 150-600℃ 下, 反应 10 分钟至 6 小时, 然后用干燥空气吹扫 5 分钟至 2 小时, 用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的 Na^+ 、 Cl^- 、 Al^{3+} 等可溶性副产物。

本发明所提供的方法中, 所说的含稀土的 Y 型沸石原料可以是 REY 或 REHY 的工业产品, 也可以用 NaY 沸石经稀土交换后所得的产物。

一般地说, 所说的 REY 工业产品, 其稀土含量以 RE_2O_3 计为 6-14 重%, Na_2O

含量大于4重%；所说的REHY工业产品，其稀土含量以 RE_2O_3 计为10-20重%， Na_2O 含量大于2重%。

所说的NaY沸石经稀土交换的过程如下：采用硅铝比大于3.5的NaY沸石与氯化稀土水溶液按照 $NaY:RECl_3:H_2O=1:0.1-0.25:5-15$ 的重量比，在 $PH>3.5$ ，温度80-90℃的条件下，进行稀土交换30-60分钟，经或不经干燥得到。

本发明所用的REY、REHY原料或经氯化稀土水溶液交换后的NaY沸石，它们在反应前都须经过干燥处理，使其水含量 <10 重%，最好为 <5 重%。

本发明提供的沸石制备方法中所说的沸石与空气携带的四氯化硅气体的反应温度可以为150-600℃，其中优选温度为200-500℃。

本发明方法具有如下优点：

(1)、充分利用了四氯化硅气态物质易扩散，易于扩散进入沸石孔道的特点，进行有效的同晶取代反应，一步实现抽铝补硅和脱钠反应，不需多次交换和多次焙烧。

(2)、本发明提供的方法与CN1127161A所述技术相比，原料来源广泛，可以是工业REY、REHY沸石，也可以是NaY沸石；特别是当以NaY沸石为原料时，氯化稀土不需经干燥处理，而是用常规的 $RECl_3$ 水溶液与NaY沸石进行交换，充分利用了NaY自身具有良好吸附与脱附性能的特点，这样明显降低了CN1127161A中所说的“将NaY沸石与研细的固体 $RECl_3$ 趁热混合”的操作不确定性，制备条件不再苛刻。

(3)、本发明方法有效地克服了REY、REHY制备过程中，稀土离子交换容量大，其晶胞不易收缩而超稳化的缺陷，使REY和REHY沸石经本发明方法处理后，沸石的热和水热稳定性得以提高；另一方面也克服了制备REUSY沸石过程中，在晶胞收缩后，稀土离子交换容量小的缺陷。经本发明方法制备的高硅Y型沸石，具有较高的稀土含量和较好的晶胞收缩，其 RE_2O_3 含量为4-17重%，晶胞收缩在2.425-2.460nm， Na_2O 含量 <1 重%，差热崩塌温度 >1000 ℃。

下面将用实例对本发明提供的方法作进一步的说明。

实例中所用的NaY、REY、REHY为齐鲁石化公司周村催化剂厂生产。

实例 1-5 说明本发明提供方法的制备过程。

实例 1

将固含量为 65% 的 NaY 沸石 (硅铝比为 4.0, 晶胞常数为 2.473nm, 氧化铝为 24.8 重%, 氧化钠为 16 重%), 按 NaY: RECl_3 : H_2O =1: 0.21: 15 的比例交换 RECl_3 (包头化工厂生产, 工业级, 其中 La_2O_3 为 26 重%, Ce_2O_3 为 51 重%, 其它稀土氧化物的含量为 23 重%) 在 $\text{PH}>3.5$; 90°C 条件下进行稀土交换 30 分钟, 然后过滤、洗涤、烘干, 将烘干样品放入反应器中, 干燥至水含量 <10 重%。按沸石: SiCl_4 =1: 0.7 的重量比, 用干燥空气携带 SiCl_4 (天津大沽化工厂生产, 工业级) 进行反应, 温度 200°C , 反应 5 小时, 然后用干燥空气吹扫 90 分钟, 用脱离子水洗涤、过滤, 在 110°C 烘箱中烘干得样品。样品中 RE_2O_3 含量为 10.4 重% (其中 La_2O_3 为 6.31 重%, Ce_2O_3 为 2.08 重%, 其它稀土氧化物的含量为 1.46 重%), 氧化钠含量为 0.44%, 晶胞常数为 2.457nm, 差热崩塌温度为 1005°C 。样品记为 G-R-1。

实例 2

将固含量为 75% 的 NaY 沸石 (硅铝比为 4.5, 晶胞常数为 2.471nm, 氧化铝为 23.6 重%, 氧化钠为 15.8 重%), 按 NaY: RECl_3 : H_2O =1: 0.1: 15 的比例交换 RECl_3 在 $\text{PH}>3.5$, 95°C 条件下进行稀土交换 60 分钟, 然后过滤, 洗涤, 烘干。将烘干样品放入反应器中, 干燥至水含量 $<10\text{m}$, 按 NaY 沸石: SiCl_4 =1: 0.1 重量比, 用干燥空气携带 SiCl_4 进行反应, 温度 400°C , 反应 3 小时, 然后用干燥空气吹扫 120 分钟, 洗涤过滤, 即得样品。样品中 RE_2O_3 含量为 4.5 重% (其中 La_2O_3 为 2.97 重%, Ce_2O_3 为 0.9 重%, 其它稀土氧化物的含量为 0.63 重%), 氧化钠含量为 0.30 重%, 晶胞常数为 2.428nm, 差热崩塌温度为 1038°C 。样品记为 G-R-2。

实例 3

将固含量为 75% 的 NaY 沸石 (硅铝比为 5.05, 晶胞常数为 2.466nm, 氧化铝为 21.2 重%, 氧化钠为 15.8 重%), 按 NaY: RECl_3 : H_2O =1: 0.25: 15 的比例交换 RECl_3 在 $\text{PH}>3.5$, 85°C 条件下进行稀土交换 45 分钟, 然后过滤、洗涤、烘

干。将烘干样品放入反应器中,干燥至水含量 <6 重%,按 NaY 沸石: $\text{SiCl}_4=1:0.8$ 重量比,用干燥空气携带 SiCl_4 进行反应,温度 450°C ,反应 30 分钟,然后用干燥空气吹扫 30 分钟,洗涤过滤,即得样品。样品中 RE_2O_3 含量为 8 重% (其中 La_2O_3 为 5.35 重%, Ce_2O_3 为 1.62 重%,其它稀土氧化物的含量为 1.13 重%),氧化钠含量为 0.43 重%,晶胞常数为 2.440nm,差热崩塌温度为 1002°C 。样品记为 G-R-3。

实例 4

将固含量为 82% 的 REHY 沸石 (硅铝比为 5.05,晶胞常数为 2.469nm,氧化铝为 20 重%,氧化钠为 4.4 重%, RE_2O_3 含量为 10 重%,其中 La_2O_3 为 6.6 重%, Ce_2O_3 为 2 重%,其它稀土氧化物的含量为 1.4 重%) 放入反应器中,干燥至水含量 <7 重%,按 REHY: $\text{SiCl}_4=1:0.6$ 的比例,用干燥空气携带 SiCl_4 进行反应,温度 250°C ,反应 60 分钟,然后用干燥空气吹扫 20 分钟,洗涤过滤,即得样品。样品中 RE_2O_3 含量为 9.6 重% (其中 La_2O_3 为 5.35 重%, Ce_2O_3 为 6.34 重%,其它稀土氧化物的含量为 1.34 重%),氧化钠含量为 0.26 重%,晶胞常数为 2.452nm,差热崩塌温度为 1003°C 。样品记为 G-R-4。

实例 5

将固含量为 85% 的 REY 沸石 (硅铝比为 5.1,晶胞常数为 2.465nm,氧化铝 19 重%,氧化钠为 4.5 重%, RE_2O_3 含量为 19.4 重% (其中 La_2O_3 为 12.8 重%, Ce_2O_3 为 3.9 重%,其它稀土氧化物的含量为 2.7 重%)) 放入反应器中,干燥至水含量 <5 重%,按 REY: $\text{SiCl}_4=1:0.5$ 的比例,用干燥空气携带 SiCl_4 进行反应,温度 350°C ,反应 120 分钟,然后用干燥空气吹扫 60 分钟,洗涤过滤,即得样品。样品中 RE_2O_3 含量为 13 重% (其中 La_2O_3 为 8.6 重%, Ce_2O_3 为 2.6 重%,其它稀土氧化物的含量为 1.8 重%),氧化钠含量为 0.35 重%,晶胞常数为 2.456nm,差热崩塌温度为 1008°C 。样品记为 G-R-5。

对比例

对比剂为周村催化剂厂生产的 REHY,其制备过程是: NaY 沸石在 $\text{PH}=3.5$

-4.0 条件下与 RECl_3 和 NH_4Cl 混合溶液交换后, 在 550°C 焙烧炉中焙烧 2 小时得到。该对比沸石的 RE_2O_3 含量为 13.4m%, 其中 La_2O_3 为 12.7m%, Ce_2O_3 为 2.7m%, 其它稀土氧化物的含量为 1.9m%, 晶胞常数为 2.469nm, 氧化钠含量为 4.4m%, 差热崩塌温度为 985°C 。

实例 6

下面实例说明本发明提供方法制备的高硅 Y 型沸石的催化性能及氢转移活性。

将对比剂和本发明方法制备的高硅 Y 型沸石 G-R-1、G-R-3、G-R-5, 经 $800^\circ\text{C}/17\text{h}$, 100% 水蒸气处理后, 在重油微反装置上评价。

评价条件为: 沸石装量 4g, 所用原料油为减压瓦斯油, 性质列于表 1 中, 反应条件为 520°C , 重时空速为 16小时^{-1} , 剂油比为 3.0。

反应中各组分的含量采用气相色谱分析法。

评价结果列于表 2 中。

表 2 中:

转化率 = (气体含量 + 汽油含量 + 焦炭 + 损失) / 进料量 $\times 100\%$;

焦炭选择性 = 焦炭产率 / 转化率;

汽油选择性 = 汽油产率 / 转化率;

轻油收率 = 汽油产率 + 汽油产率;

氢转移活性, 用 $\Sigma C_i^0 / \Sigma C_i^*$ 表示, $\Sigma C_i^0 / \Sigma C_i^*$ 数值高则氢转移活性高, 有利于降低汽油中的烯烃含量。

表 2 结果表明, 用本发明方法制备的沸石样品 G-R-5 在转化率与对比剂 REHY 相近时, 轻质油收率相当, 但是气体明显降低, 特别是 $\Sigma C_i^0 / \Sigma C_i^*$ 明显高于 REHY 1-3 个单位, 说明本发明提供的高硅沸石具有好的氢转移活性, 能有效降低汽油中烯烃。G-R-3 和 G-R-1 的 $\Sigma C_i^0 / \Sigma C_i^*$ 均大于 REHY, 而且轻质油收率相当, 焦炭选择性好于 REHY, 特别是 G-R-3 轻质油收率高出近 3 个百分点。

本实例说明本发明提供的方法制备的高硅 Y 型沸石具有高的活性, 好的氢转移活性, 是烃类加工催化裂化剂良好的活性组员。

表 1

原料油参数	减压瓦斯油
比重, g/cm ³	1.8652
粘度, mm ² /s	
50℃	14.58
100℃	4.37
残炭, 重%	0.04
馏程, ℃	
初馏点	227
5%	274
10	289
20	322
30%	347
40	373
50%	389
60	401
70%	417
80	431
90%	446
95%	458
干点	478

表 2

编号	REHY	G-R-1	G-R-2	G-R-3	G-R-5
产品分布, 重%					
气体	18.3	11.7	11.4	11.1	14.7
焦炭	1.2	1.0	0.7	1.0	1.2
汽油	57.2	57.0	56.2	59.9	60.1
柴油	16.2	16.3	18.1	16.7	12.4
>330℃	7.1	14.0	13.6	11.3	11.6
转化率	76.7	69.7	68.3	72.0	76.0
$\Sigma C_4 / \Sigma C_4$	2.1	2.6	2.1	2.6	3.4